

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001277424 A**

(43) Date of publication of application: **09.10.01**

(51) Int. Cl

**B32B 15/08**  
**B32B 27/34**  
**C23C 14/02**  
**C23C 14/06**  
**C23C 14/20**  
**H05K 1/03**  
**H05K 3/38**

(21) Application number: **2000101077**

(71) Applicant: **MITSUBISHI SHINDOH CO LTD**

(22) Date of filing: **03.04.00**

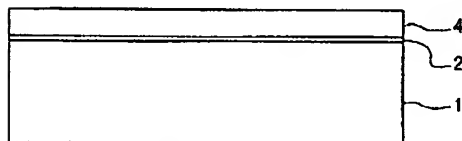
(72) Inventor: **AIDA MASAYUKI**

**(54) METALLIZED POLYIMIDE FILM AND METHOD  
FOR MANUFACTURING THE SAME**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enhance the bonding strength of a polyimide film and a metal layer.

**SOLUTION:** A metallized polyimide film consists of the polyimide film 1 of which the surface roughness value Ra is set to 2-10 nm by surface roughening treatment, the intermediate layer formed on the polyimide film by vapor-depositing at least one component selected from molybdenum, silicon and silicon monoxide on the treated surface of the film and having a mean thickness of 5-50% of the value Ra and the metal layer 4 with a mean thickness of 1,000  $\text{\AA}$  or more formed on the intermediate layer 2.



COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-277424

(P2001-277424A)

(43)公開日 平成13年10月9日(2001.10.9)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	R 4 F 1 0 0
27/34		27/34	4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/02		C 2 3 C 14/02	A 5 E 3 4 3
14/06		14/06	N
14/20		14/20	A
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-101077(P2000-101077)

(22)出願日 平成12年4月3日(2000.4.3)

(71)出願人 000176822

三菱伸銅株式会社

東京都中央区銀座1丁目6番2号

(72)発明者 相田 正之

福島県会津若松市扇町128の7 三菱伸銅  
株式会社若松製作所内

(74)代理人 100064908

弁理士 志賀 正武 (外6名)

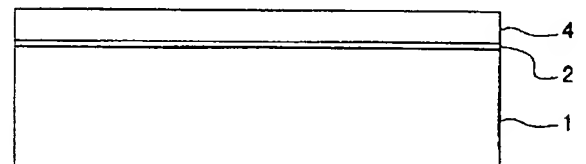
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 金属化ポリイミドフィルムおよびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 ポリイミドフィルムと金属層との接合強度を高める。

【解決手段】 表面に表面粗化处理が施されることによりその表面のR a値が2~10nmとされたポリイミドフィルム1と、表面粗化处理が施された表面にシリブテン、ケイ素、および一酸化ケイ素から選択される1種または2種が蒸着されてなりその平均厚さが前記R a値の5~50%である中間層2と、この中間層2上に形成された平均厚さ1000Å以上の金属層4とを具備する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に表面粗化処理が施されることによりその表面の Ra 値が 2 ～ 10 nm とされたポリイミドフィルムと、前記表面粗化処理が施された表面にモリブデン、ケイ素、および一酸化ケイ素から選択される 1 種または 2 種が蒸着されてなりその平均厚さが前記 Ra 値の 5 ～ 50 % である中間層と、この中間層上に形成された平均厚さ 1000 Å 以上の金属層とを具備することを特徴とする金属化ポリイミドフィルム。

【請求項 2】 ポリイミドフィルムの表面に表面粗化処理を施すことにより前記表面の Ra 値を 2 ～ 10 nm にする工程と、前記表面粗化処理が施された前記ポリイミドフィルムの表面にモリブデン、ケイ素、および一酸化ケイ素から選択される 1 種または 2 種を蒸着して平均厚さが前記 Ra 値の 5 ～ 50 % である中間層を形成する工程と、この中間層上に平均厚さ 1000 Å 以上の金属層を形成する工程とを具備することを特徴とする金属化ポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項 3】 前記表面粗化処理として、アルカリエッチング処理、真空中プラズマ処理、および大気中コロナ処理のうち少なくとも 1 種を行うことを特徴とする請求項 2 の金属化ポリイミドフィルムの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリイミドフィルムの表面に銅などの金属層を形成した金属化ポリイミドフィルムおよびその製造方法に関し、特に、TAB テープ、フレキシブル回路基板またはフレキシブル配線板などとして使用される金属化ポリイミドフィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化・軽量化・構造の柔軟化に有利な回路基板として、TAB (Tape Automated Bonding) や FPC (Flexible Print Circuit) 等を用いた回路基板に対する需要が高まってきている。従来、この種の回路基板は、可撓性のあるプラスチック基板上に銅箔をエポキシ系接着剤等の接着剤で貼り合わせたものが使用されていた。

【0003】しかし、電子機器の高密度実装を図るために、この種の回路基板もさらに薄膜化することが望まれており、前述のように銅箔を接着する構造では、薄膜化への要求に十分応えることができなかった。

【0004】また、上記の接着剤を用いた回路基板では、①接着剤層に銅箔のエッチング液がしみこみ易く、高温高湿下でバイアスを加えると銅のマイグレーションが発生し、回路を短絡させることがある、②高速化のためにはインピーダンスをマッチングさせるとともにクロストークを減少させる必要があるが、接着剤があるために困難である、③接着剤層の寸法安定性が悪い、④接着剤層の存在により回路基板の微細加工が困難であり、高

密度化に対応しにくい、⑤接着剤層の熱特性がプラスチック基板材料のそれよりも劣るため熱安定性に問題があり、高密度化への対応が困難である、⑥接着剤があるために製品に変形が生じやすいなどの問題もあった。

【0005】これらの問題を解決するため、接着剤を使用せずに金属化フィルムを形成する技術が検討されている。例えば、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の薄膜形成技術により、プラスチック基板上に直接的に金属薄膜を回路パターンに沿って蒸着したのち、この金属薄膜上に電解めっき等により金属めっき層を堆積させる方法や、金属薄膜をプラスチック基板の表面に形成し、その上に電解めっき等で金属を堆積させた後に、金属層をエッチングして回路パターンを形成する方法などが公知である。

【0006】しかし、このような構造では、回路パターン形成工程や電解めっき工程等の後工程を経ると、プラスチック基板と金属薄膜間の接合強度が低下し、剥離しやすいという問題があった。

【0007】この問題を解決するため、特開平 1-133729 号公報には、ポリイミドフィルムの表面に、酸化ジルコニウムまたは酸化ケイ素を蒸着し、その上に銅層を蒸着する構成が開示されている。特開平 3-274261 号公報には、ポリイミドフィルムの表面に、ニッケル、クロム、チタン、バナジウム、タングステン、モリブデン等を蒸着し、その上に銅層を蒸着する構成が記載されている。特開平 5-183012 号公報には、ポリイミドフィルムの表面に、ニッケル、コバルト、タングステン、モリブデン等の薄膜を無電解めっきにより形成し、その上に銅層をめっき法で形成した構成が記載されている。特開平 7-197239 号公報には、ポリイミドフィルム上に、ニッケル、クロム、モリブデン、タングステン等の金属を真空蒸着し、さらに電解めっきにより銅層を形成した構成が記載されている。特開平 8-330695 号公報には、ポリイミドフィルム上に、モリブデンの薄膜をスパッタリングにより形成し、その上に電解めっきにより銅層を形成した構成が記載されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】ところが、これらのいずれの方法によっても、銅層がポリイミドフィルムから剥離する現象を防止するには至らず、銅層とポリイミドフィルムとの接合強度をさらに高めることが望まれていた。

【0009】本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、金属層とポリイミドフィルムとの接合強度をさらに高めることができる金属化ポリイミドフィルムおよびその製造方法を提供することを課題としている。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明に係る金属化ポリイミドフィルムは、表面に

表面粗化処理が施されることによりその表面のRa値が2～10nmとされたポリイミドフィルムと、前記表面粗化処理が施された表面にモリブデン、ケイ素、および一酸化ケイ素から選択される1種または2種が蒸着されてなりその平均厚さが前記Ra値の5～50%である中間層と、この中間層上に形成された平均厚さ1000Å以上の金属層とを具備することを特徴としている。

【0011】また、本発明に係る金属化ポリイミドフィルムの製造方法は、ポリイミドフィルムの表面に表面粗化処理を施すことにより前記表面のRa値を2～10nmにする工程と、前記表面粗化処理が施された前記ポリイミドフィルムの表面にモリブデン、ケイ素、および一酸化ケイ素から選択される1種または2種を蒸着して平均厚さが前記Ra値の5～50%である中間層を形成する工程と、この中間層上に平均厚さ1000Å以上の金属層を形成する工程とを具備することを特徴としている。前記表面粗化処理としては、アルカリエッチング処理、真空中プラズマ処理、および大気中コロナ処理のうち少なくとも1種を使用できる。

【0012】本発明の金属化ポリイミドフィルムは、TABテープ、フレキシブル回路基板、フレキシブル配線板などの形態であってもよい。

【0013】

【発明の実施の形態】図1は、本発明に係る金属化ポリイミドフィルムの一実施形態を示す概略図であり、この金属化ポリイミドフィルムは、表面に表面粗化処理が施されたポリイミドフィルム1と、表面粗化処理が施された表面にモリブデン、ケイ素、および一酸化ケイ素から選択される1種または2種が蒸着されてなる中間層2と、この中間層2上に形成された金属層4とを具備したものである。なお、この例では、ポリイミドフィルム1の片面に中間層2および金属層4が形成されているが、両面に形成されていてもよいし、予め中間層2および金属層4が一定のパターンをなすように形成されていてもよい。

【0014】本発明の第1の特徴は、中間層2および金属層4が形成されるべきポリイミドフィルム1の表面に予め表面粗化処理が施されて、その表面の中心面平均あらさ(Ra)値が2～10nmとされていることにある。Ra値はより好ましくは2～5nmとされる。このような範囲であると金属層4とポリイミドフィルム1との接合強度を高めることができる。一方、Ra値が大きすぎるとポリイミドフィルム1の表面をかえって劣化させてしまい、金属層4の接合強度が低下する。逆に、Ra値が小さすぎると脆弱層を十分に取り除くことができず、金属層4の接合強度が低下する。

【0015】中心面平均あらさ(Ra)は、断面曲線から低周波成分を除去して得られるあらさ曲線から、その中心面の方向に測定面積Sの部分抜き取り、抜き取り部分の中心面をx軸、縦倍率の方向をy軸として、あらさ曲

線を $y = f(x, y)$ で表したとき、下記式で求められる値を表したものをいう。測定は、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope)の探触針を用いたコンタクトモードで行い、測定範囲は $2 \times 2 \mu m$ とする。

【0016】

【数1】

$$Ra = \frac{1}{S} \int_0^{Lx} \int_0^{Ly} |f(x, y)| dx dy$$

$$S = Lx \times Ly$$

【0017】表面粗化処理の種類は限定されないが、好適には、アルカリエッチング処理、真空中プラズマ処理、および大気中コロナ処理から選択される1種または2種以上を組み合わせて使用できる。各処理の具体的な条件は以下の通りである。

【0018】アルカリエッチング処理は、アルカリエッチング液にポリイミドフィルム1を浸漬し、その表面を薄く溶解する手法であり、これによりポリイミドフィルム1の表面に存在する脆弱層を除去する。脆弱層はポリイミドフィルム1の表面に不均一な厚さで存在するため、処理後のポリイミドフィルム1の表面にはある程度の表面粗さが生じることになる。アルカリエッチング液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ヒドラジンヒドラート、過塩素酸カリウム等から選択される物質を1種または2種以上含有する溶液、または溶液にさらにエチレンジアミン、ジメチルアミン等を混合した溶液などが使用できる。処理条件は装置構成により異なるが、例えば濃度20～80wt%、液温10～80℃、処理時間30秒～90分間程度に設定するのが好ましい。

【0019】真空中プラズマ処理は、真空容器内でポリイミドフィルム1を走行させ、その表面にプラズマを照射することにより、ポリイミドフィルム1の表面に存在する脆弱層を除去する。プラズマ処理にはアルゴン、酸素、窒素、ヘリウム、四フッ化炭素、三フッ化炭素、四塩化炭素などの1種または2種以上の混合ガスを用いることができる。プラズマ発生に必要なエネルギー供給源としては、一般的に直流(DC)、交流(AC)、高周波(RF)、マイクロ波などが利用されており、さらに磁場を与えることによりプラズマをより安定化する方法も適用可能である。処理条件は装置構成により異なるが、例えば高周波電源を用いた場合、処理槽内真空度 $10^{-2} \sim 10^0 Pa$ 、高周波印可0.05～1.0W/cm<sup>2</sup>、処理時間30秒～20分間程度に設定するのが好ましい。

【0020】大気中コロナ処理は、大気中でポリイミドフィルム1を走行させ、その表面にコロナ放電を接触させることにより、ポリイミドフィルム1の表面に存在す

る脆弱層を除去する。処理条件は装置構成により異なるが、例えば高周波・高電圧を印可するブレード・ロール間の電流値が0.5～8A、処理時間30秒～20分間程度に設定するのが好ましい。

【0021】ポリイミドフィルム1の厚さは特に限定されないが、25～125 $\mu$ mであることが好ましい。

【0022】ポリイミドフィルム1の材質は通常この種の用途に使用されているポリイミド樹脂であればいずれも可能であり、BPDA系ポリイミド樹脂であっても、PMDA系ポリイミド樹脂であってもよい。一般的にBPDA（ビフェニルテトラカルボン酸）を原料とするポリイミドフィルム（宇部興産製商品名「ユービレックス」など）は熱および吸湿寸法安定性および剛性が良好であり、主にTAB用途に使用されているが、金属薄膜との接合強度が低い特徴を有する。一方、PMDA（ピロメリット酸二無水物）を原料とするポリイミドフィルム（東レ・デュポン製商品名「カプトン」、鐘淵化学工業製商品名「アビカル」など）は金属薄膜との接合強度が高いとされている。

【0023】ポリイミドフィルム1は、単層であってもよいが、複数種のポリイミド樹脂を積層した積層フィルムであってもよい。ポリイミドフィルム1の中間層2が接する表面は、BPDA系およびPMDA系のどちらであっても同様の効果が得られる。

【0024】本発明の第2の特徴は、中間層2の平均厚さが、ポリイミドフィルム1のRa値の5～50%とされていることにある。中間層2の平均厚さはより好ましくは30～50%である。この範囲内であると、製造コストも高くなく、金属層4の接合強度を高める効果にも優れている。中間層2が厚すぎると配線パターンをエッチングにより形成するときにエッチング性が悪くなる。中間層2が薄すぎると中間層2の膜厚が不均一になって膜厚の制御が困難になり、ポリイミドフィルム1に対する金属層4の接合強度も低下する。

【0025】中間層2は、図2に示すようにポリイミドフィルム1の表面に対し均一に付着していてもよいが、島状に存在しても本発明の効果を発揮する。すなわち、図3に示すようにポリイミドフィルム1の表面の凸部1Aに対して集中的に付着していてもよいし、図4に示すようにポリイミドフィルム1の凹部1Bに対して集中的に付着していてもよい。このように不均一に付着している場合の中間層2の平均厚さとは、中間層2の付着量をポリイミドフィルム1の付着領域面積で平均化した厚さというものとする。

【0026】中間層2の材質は、モリブデン、ケイ素、および一酸化ケイ素から選択される1種または2種であればよいが、本発明者らの実験によると、この中でも特にモリブデンは高い接合強度を示し、また各種耐久試験後でも高い接合強度を維持することができる点において優れている。

【0027】金属層4の材質は、銅、銅合金、アルミニウム、アルミニウム合金、銀、金、白金などから選択される1種または2種以上であり、特に好ましくは純銅、またはニッケル、亜鉛、鉄等を含む銅合金である。金属層4の厚さは1000Å以上であればよく、より好ましくは2000Å以上である。金属層4が厚すぎるとコストが高くなりすぎ、薄すぎるとめっき工程にて焼き切れる等の不良が発生しやすくなる。

【0028】金属層4を形成するには、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の薄膜形成技術により、中間層2を形成したポリイミドフィルム1上に金属を蒸着するだけでもよいし、あるいは、ある程度の薄膜を蒸着で形成した後に、この蒸着膜上に電解めっき法や無電解めっき法等により金属めっき層を堆積させてもよい。

【0029】上記実施形態からなる金属化ポリイミドフィルムおよびその製造方法によれば、ポリイミドフィルム1と金属層4との接合強度を高めることができ、耐久試験後にも高い接合強度を維持できる。また、中間層2が接する界面がBPDA系ポリイミド、PMDA系ポリイミドのいずれであっても、高い接合強度が得られる。

【0030】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明の効果を実証する。

（実施例1）BPDA系ポリイミドフィルム基材として宇部興産株式会社製商品名「ユービレックスS」（厚さ50 $\mu$ m）を使用し、このフィルム基材に、アルゴンガス使用、高周波0.4W/cm<sup>2</sup>、処理時間5分の条件でプラズマ処理を施した。このときのフィルム基材のRa値は2.73nmとなった。

【0031】表面処理を施したフィルムをスパッタリング装置内にセットし、プラズマ処理した表面に下記の条件にて中間層および金属層を形成した。

中間層材質：モリブデン、

成膜条件：アルゴンガス使用、高周波出力200W

成膜厚さ：1nm＝Ra値（2.73nm）の36.6%

金属層材質：銅

成膜条件：アルゴンガス使用、高周波出力200W

成膜厚さ：300nm

さらに、得られた金属薄膜化フィルムの金属面に、硫酸銅浴により銅電解めっき層を20 $\mu$ mの厚さとなるように形成し、実施例1の金属化ポリイミドフィルムを得た。

【0032】（実施例2）PMDA系ポリイミドフィルム基材として東レデュポン株式会社製商品名「カプトンII」（厚さ50 $\mu$ m）を使用し、実施例1と同様に加工し、実施例2の金属化ポリイミドフィルムを得た。なお、表面処理後のRa値は2.93nmであった（したがって、中間層の厚さはRa値の34.1%である）。

【0033】(比較例1)BPDA系ポリイミドフィルム基材として宇部興産株式会社製商品名「ユービレックスS」(厚さ50 $\mu$ m)を使用した。このフィルム基材の未処理時のRa値は1.38nmであった。このフィルム基材をスパッタリング装置内にセットし、下記の条件にて金属層を形成した。

金属層材質：銅

成膜条件：アルゴンガス使用、高周波出力200W

成膜厚さ：300nm。

得られた金属薄膜化フィルムの金属面に、硫酸銅浴により銅電解めっき層を20 $\mu$ mの厚さに形成し、比較例1の金属化ポリイミドフィルムを得た。

【0034】(比較例2)PMDA系ポリイミドフィルム基材として東レデュボン株式会社製商品名「カプトンII」(厚さ50 $\mu$ m)を使用した。このフィルム基材の未処理時のRa値は1.54nmであった。このフィルム基材に対し、比較例1と同様の処理を行い、比較例2の金属化ポリイミドフィルムを得た。

【0035】(比較例3)BPDA系ポリイミドフィルム基材として宇部興産株式会社製「ユービレックスS」(商品名)厚さ50 $\mu$ mを使用した。このフィルム基材の未処理時のRa値は1.39nmであった。フィルム基材をスパッタリング装置内にセットし、表面処理に下記の条件にて中間層および金属層を形成した。

中間層材質：モリブデン

成膜条件：アルゴンガス、高周波出力200W

成膜厚さ：1nm

金属層材質：銅

成膜条件：アルゴンガス、高周波出力200W

成膜厚さ：300nm

得られた金属薄膜化フィルムの金属面に、硫酸銅浴により銅電解めっき層20 $\mu$ mの厚さに成形し、比較例3の金属化ポリイミドフィルムを得た。

【0036】(比較例4)PMDA系ポリイミドフィルム基材として東レデュボン株式会社製商品名「カプトンII」(厚さ50 $\mu$ m)を使用し、比較例3と同様の処理を施し、比較例4の金属化ポリイミドフィルムを得た。このフィルム基材の未処理時のRa値は1.57nmであった。

【0037】

【比較実験】上記実施例1、2および比較例1～4の金属化ポリイミドフィルムから幅10mm×長さ150mmの短冊状試験片を切り出し、IPC-TM-650(米国プリント回路工業会規格試験法)による方法にて、フィルム基材と金属薄膜間の接合強度を測定した。この試験法は、前記短冊状試験片のポリイミドフィルム側を6インチの直径ドラムの外周に周方向へ向けて接着固定したうえ、金属膜の一端を治具で50mm/分でポリイミドフィルムから剥離させながら引っ張り、それに要する荷重を測定する方法である。結果を表1に示す。

【0038】また、各試験片に対してプレッシャクッカー試験(PCT)を行い、PCT後の金属化ポリイミドフィルムについて、上記と同じ接合強度試験を行うことにより、耐久試験後の接合強度を比較した。結果を表1に示した。なお、PCTの条件は120℃、湿度100%、2気圧、48時間とした。

【0039】

【表1】

	成膜直後	PCT試験後
実施例1	1220 g/cm	1150 g/cm
実施例2	1510 g/cm	1430 g/cm
比較例1	182 g/cm	50 g/cm
比較例2	312 g/cm	150 g/cm
比較例3	310 g/cm	200 g/cm
比較例4	1020 g/cm	450 g/cm

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る金属化ポリイミドフィルムおよびその製造方法によれば、ポリイミドフィルムの表面に適切な表面粗化処理を施し、さらにモリブデン、ケイ素、および一酸化ケイ素などを適切な分布で蒸着したものであるから、金属層の接合強度を高めることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る金属化ポリイミドフィルムの一実施形態の断面拡大図である。

【図2】 ポリイミドフィルム上での中間層の付着状態の一例を示す概念図である。

【図3】 ポリイミドフィルム上での中間層の付着状態の他の例を示す概念図である。

【図4】 ポリイミドフィルム上での中間層の付着状態の他の例を示す概念図である。

【符号の説明】

1 ポリイミドフィルム

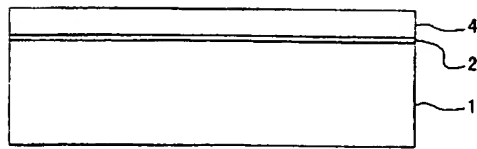
1A 凸部

1B 凹部

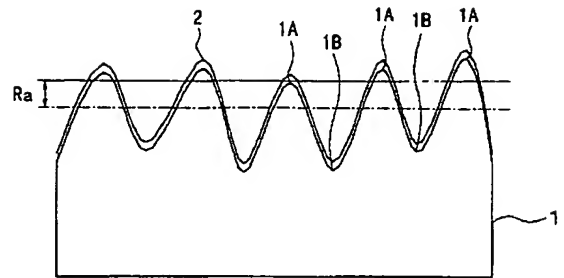
2 中間層

4 金属層

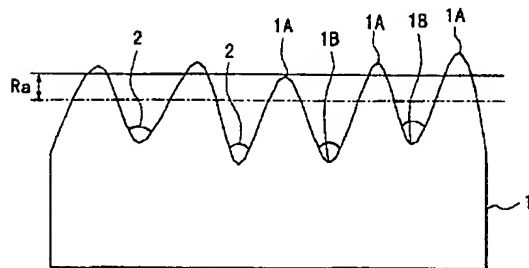
【図1】



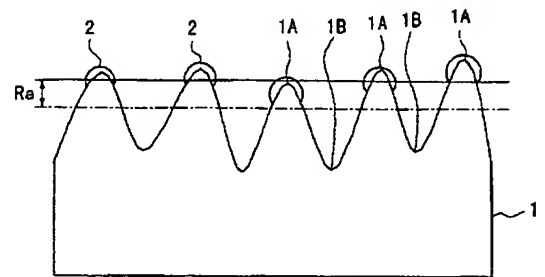
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H 0 5 K 1/03

3/38

識別記号

6 1 0

6 7 0

F I

H 0 5 K 1/03

3/38

テームト(参考)

6 1 0 N

6 7 0 Z

A

F ターム(参考) 4F100 AA20B AB01C AB11B AB17

AB20B AK49A AT00A BA03

BA07 BA10A BA10C DD07A

EH66 EH66B EH662 EJ151

EJ551 EJ611 EJ64A GB41

GB43 JA20C JK06 JM02

YY00A YY00C

4K029 AA11 AA21 AA25 BA02 BA08

BA11 BA35 BA46 BB02 BD00

EA01 FA02 FA05

5E343 AA01 AA18 AA33 AA36 AA39

BB06 BB17 BB24 BB33 BB39

BB59 BB65 CC43 DD25 DD43

DD80 EE35 EE36 GG04